

STRESZCZENIA KOMUNIKATÓW
NADESŁANYCH NA III POLSKO-RADZIECKIE SYMPOZJUM:
"TERMODYNAMIKA I ELEKTROCHEMIA ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW"

Lech Chmurzyński, Alicja Wawrzynów, Zenon Pawlak

Instytut Chemii, Uniwersytet Gdański, Gdańsk

**KONDUKTYMETRYCZNE BADANIA NADCHLORANÓW N-TLENKU PIRYDYNOWEGO
I WODORO-BIS-N-TLENKU PIRYDYN**

Wyznaczono zależność przewodnictwa molowego od stężenia nadchloranów z kationem N-tlenku pirydyny (PyOH^+) i kationem wodorobis-N-tlenku pirydyny (PyOHOPy^+) w środowisku acetonitrylu. Na tej podstawie obliczono stałe asocjacji i graniczne przewodnictwa molowe soli.

Ponadto zbadano wpływ dodatków N-tlenku pirydyny; pirydyny i kwasu nadchlorowego na właściwości elektrolityczne ww. soli. Badania uzupełniono pomiarami SEM i widmami w zakresie UV.

Przedyskutowany zostanie wpływ wiązania wodorowego na właściwości elektrolityczne soli prostych i złożonych.

В. Д. Овчинникова, Г. А. Крестов, В. Д. Смирнов

Институт химии неводных растворов АН СССР
Ивановский химико-технологический институт, СССР

**ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ $\text{NaCl-H}_2\text{O-ROH}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{H-C}_3\text{H}_7$),
СОДЕРЖАЩИХ И НЕ СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСНЫЕ ДОБАВКИ
ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ ВОЗДУХА**

Измерены ЭДО цепей без переноса, составленных из стеклянного электрода с натриевой функцией и хлорсеребряного электрода в водноспиртовых растворах хлорида натрия в интервале температур 283-318 К. Определена растворимость хлорида натрия в смесях воды

с метанолом и этанолом для исследуемого интервала температур. Все опыты проводились в присутствии газов и в условиях обезгаживания растворителя. Из данных по ЭДС рассчитаны моляльные среднеионные коэффициенты активности (γ_{\pm}^m) электролита в водных растворах метанола, этанола, и *n*-пропанола при содержании спиртов до 0,7 м.д., концентрациях электролита до насыщения или расслоения раствора в смесях вода-*n*-пропанол.

На основании электрохимических измерений и данных по растворимости рассчитаны термодинамические характеристики растворения (ΔG_{pc}^m , ΔS_{pc}^m , ΔH_{pc}^m) в исследуемых растворителях. Обсуждено влияние концентрации электролита, природы и состава смешанного растворителя, примесных добавок постоянных газов воздуха на растворимость, γ_{\pm} и термодинамические характеристики растворения хлорида натрия. Присутствие растворенных газов воздуха вызывает увеличение растворимости хлорида натрия и значений γ_{\pm} во всех исследуемых смешанных растворителях, а также определенным образом влияет на изменение термодинамических характеристик. Влияние примесных газов воздуха (N_2 , O_2) увеличивается с ростом содержания органического компонента в растворе.

В. Д. Овчинникова, Г. А. Крестов, В. П. Баранников,
Т. К. Воронцова

Институт химии неводных растворов АН СССР,
Ивановский химико-технологический институт, СССР

КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

Проведено дериватографическое исследование растворов галогенидов и нитратов щелочных металлов и лантаноидов в индивидуальных растворителях. На основании термогравиметрических данных, полученных для процесса термического удаления растворителя из раствора, выделены дискретные области координации в ближнем и дальнем окружении ионов. С использованием нового подхода к изучению координации ионов в растворах определены координационные числа катионов щелочных металлов, лантаноидов, галогенид- и нитрат-анионов, проведена оценка чисел дальней координации.

Установлено, что координационная емкость ионов в водных (H_2O и D_2O) и неводных (муравьиная кислота, ацетон, диметилформамид, 1,3-пропандиол) растворителях постоянна. Это подтверждает идею о доминирующем вкладе координационно-ковалентных взаимодействий при координации в области ближней сольватации.

Показано, что процесс удаления из раствора молекул растворителя, координационно связанных с ионами, является многостадийным, при этом число стадий всегда меньше числа молекул в рассматриваемой области. Последовательность удаления зависит от природы иона, противоиона и растворителя. На основе анализа отдельных стадий процесса дана стереохимическая характеристика растворителя в области ближней координации. Рассмотрены возможные пространственные конфигурации координационного полиэдра $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{Z+}$, где $n = 6$ для M^+ и $n = 9$ для $\text{M}(\text{III})$.

В области дальней сольватации получен набор дискретных областей растворителя с определенными числами молекул, различающихся по степени связанности с ионами. Найдено, что при замене протия на дейтерий процесс удаления молекул растворителя из первой координационной области дальнего окружения идет в несколько стадий.

А. Г. Ковалева

Львовский государственный медицинский институт, Львов, СССР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОЛЬВАТАЦИИ АЦЕТАТОВ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В работе сообщаются результаты исследования гетерогенных равновесий в системах, образованных ацетатами некоторых щелочных металлов (натрия, лития) и бинарным растворителем, содержащим формамид, а также приводятся данные по физико-химическим свойствам насыщенных растворов этих систем.

Установлен ряд уменьшения устойчивости и концентрационный интервал существования стабильных гетеросольваток комплексов в изученных системах.

Проведено термографическое, рентгенофазовое, ИК-спектроскопическое, кристаллооптическое исследование выделенных из систем кристаллосольватов.

Термограммы гетерокристаллосольватов фиксируют эндотермические эффекты, соответствующие: инконгруэнтному плавлению с частичной десольватацией, полной десольватации, структурным изменениям соли, плавлению и ее разложению.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что рентгенограммы амидного кристаллосольвата ацетата натрия и амидного кристаллосольвата ацетата лития различные и отличны от рентгенограмм исходных солей (безводных и кристаллических). Последнее является доказательством того, что формамидные кристаллосольваты в твердом состоянии являются индивидуальными соединениями.

ИК-спектроскопические исследования формамидных кристаллосольватов указывают на перераспределение электронной плотности атома азота и возникновение сложного колебания, связанного с полосой амид I.

Приводятся возможные структуры кристаллосольватов и делается вывод о механизме сольватации солей бинарным растворителем.

С. Либусь, Т. Садовска, Ю. Тшасковски, Е. Жак

ОСМОТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТИЛСУЛЬФАТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ

Измерено осмотические коэффициенты водных растворов перхлоратов и этилсульфатов 13 лантанидов и $Y(III)$ в функции моляльности, используя изопестический метод. При помощи уравнения Пизера вычислено коэффициенты активности. Полученные результаты дискутируются с точки зрения гидратации и ассоциации исследуемых солей.

Д. И. Браздаускаене, В.-М. В. Руткова

Литовская ордена Трудового Красного Знамени сельскохозяйственная академия, Каунас, СССР

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ

Целью работы является изучение процессов взаимодействий в многокомпонентных нитратных системах.

Нами изучена растворимость $Mg(NO_3)_2$ в системах $H_2O-Me(NO_3)_n$ и $H_2O-HNO_3-Me(NO_3)_n$ ($Me - K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}$) в интервале температур 50-90°C. Оценены температурные коэффициенты растворимости нитрата магния. По данным о равновесии жидкость-пар в тройных и четверных нитратных системах получены активности воды и азотной кислоты. Процессы высаливания-всаливания в нитратных системах рассматриваются в свете представлений об изменении ионной гидратации.

Определены плотность и вязкость растворов смесей нитратов в интервале температур 25-60°C при суммарной концентрации нитратов до 4 мол./кг H_2O и разном соотношении нитратов в смеси. При 25°C измерена энтальпия растворения нитрата магния в водных растворах нитрата кальция.

Взаимодействия в водных нитратных системах оценены по данным об энергетике образования растворов смесей нитратов и температурной зависимости объемных и кинетических свойств изучаемых растворов.

В. А. Шорманов

Ивановский химико-технологический институт, СССР

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОДИНАМИКУ И КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

В смешанных водно-органических растворителях изучено влияние изменения состава растворителя на термодинамические характеристики реакций кислотной диссоциации протонированных аминов, реакций

комплексобразования никеля (П) с аминами и на кинетику реакций комплексобразования.

Для оценки влияния изменения сольватации каждого реактанта на тепловые эффекты реакций определены ΔH° сольв. ионов никеля (П), водорода (I) и др. участвующих в реакции комплексобразования и кислотной диссоциации аминов.

Деление изменения энтальпии сольватации стехиометрической смеси ионов в смешанных растворителях (вода-метанол, вода-диоксан, вода-ацетон, вода-диметилацетамид) на ионные составляющие проводилось на основе предположения о равенстве энтальпий сольватации ионов тетрафенилборида и тетрафенилфосфония.

Определены энтальпии сольватации некоторых аминов в указанных выше смешанных растворителях. Показано, что в смесях амфотерных растворителей (вода-метанол, вода-этанол, вода-пропанол) на изменение энтальпии сольватации имидозола существенное влияние оказывает изменение структуры растворителя, на зависимости ΔH° сольв. = $f(\rho)$ имеется минимум при малых концентрациях спиртов и максимум при высоких концентрациях их.

Для других изученных аминов, структурный фактор не оказывает заметного влияния на энтальпии сольватации, которые уменьшаются с ростом концентрации неводного компонента растворителя.

На основании термодинамических данных и данных по энтальпиям активации реакции образования и диссоциации комплексов рассмотрено влияние растворителя на энтальпии сольватации активированного комплекса.

В. П. Васильев

Ивановский химико-технологический институт, СССР

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АМИНОКИСЛОТАМИ И КОМПЛЕКСОНАМИ

Термодинамические характеристики реакций комплексобразования с аминокислотами и комплексодами подчиняются ряду правильностей. Зависимость теплового эффекта комплексобразования от температуры, как правило, линейна и угловой коэффициент прямой положителен или близок к нулю, т. е. $\Delta C_p \geq 0$ и тепловой эффект эндотермических реакций возрастает, а экзотермических уменьшается. У этилендиа-

минтетраацетатных комплексов типа $M^N\text{EDTA}^{2-}$ найдено $\Delta C_p = 30-40$, а у комплексов типа $M^N\text{EDTA}$ $\Delta C_p = 80$ кал/моль град. Наиболее общим видом температурной зависимости констант устойчивости является парабола, однако во многих системах при всех температурах реализуется только одна ветвь параболы и изменения знака теплового эффекта не происходит (комплексы переходных металлов и др. с аминами и аминокислотами).

Применение схемы Гэрри к реакциям комплексообразования позволяет выделить электростатический, зависящий от температуры вклад в изменения стандартной энергии Гиббса, стандартной энтальпии, энтропии и теплоемкости при протекании этих реакций.

На основе развиваемых представлений рассмотрены термодинамические свойства этилендиаминтетраацетатных, иминодиацетатных и некоторых комплексов с аминокислотами.

В. А. Кобенин, В. Н. Соколов, Г. А. Крестов

Ивановский химико-технологический институт, СССР

ЭНТРОПИЯ БРОМИД-ИОНА В СМЕСЯХ ВОДА-МЕТАНОЛ ПРИ 288-328 К

Измерена начальная термо-ЭДС цепи $\text{Ag}, \text{AgBr} \mid \text{R}_4\text{NBr}, x \text{H}_2\text{O}, (100-x)\text{CH}_3\text{OH} \parallel (100-x)\text{CH}_3\text{OH}, x \text{H}_2\text{O}, \text{R}_4\text{NBr} \mid \text{AgBr}, \text{Ag}$ где R_4NBr - бромид тетраалкиламмония ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$) x - мольный процент воды в составе смешанного растворителя, $T = 10$ К. Измерения проводились при средних температурах 288, 298, 308, 318 и 328 К. Экстраполяцией прямолинейных зависимостей значений функции начальной термо-ЭДС от \sqrt{m} в области концентраций по электродиту 0,002-0,02 м к бесконечному разведению получены стандартные значения функции термо-ЭДС.

По результатам кондуктометрического исследования растворов в водно-метанольных смесях при 298 К рассчитаны числа переноса симметричных тетраалкиламмониевых ионов.

Полученные данные позволили рассчитать парциальную молярную энтропию Br^- в смесях вода-метанол различного состава, которая имеет минимальное значение при содержании метилового спирта ~ 36-40 мол. %.

Анализ энтропии стехиометрической смеси ионов, энтропии смешения вода-метанол и Σ_{Br}^0 в зависимости от состава смешанного растворителя позволяют сделать вывод, что определяющий вклад в отклонение энтропии стехиометрической смеси ионов от аддитивности при изменении состава растворителя вносит катион.

В. А. Шарнин

Ивановский химико-технологический институт, СССР

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АММИАЧНЫХ И ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТОНА

В работе представлены результаты комплексного термодинамического исследования реакций образования моноаммиачных, моно-, бис- и трисэтилендиаминовых комплексов никеля (II) и сольватации участников реакций в широком интервале составов водно-ацетонового растворителя.

Энтальпии реакций определялись колориметрическим методом при нескольких значениях ионности среды и различных соотношениях концентраций центрального иона и лигандов. Равновесный состав растворов рассчитывался на ЭВМ на основе данных о константах устойчивости комплексов, которые определялись потенциометрическим методом при тех же условиях.

На основании проведенных измерений были рассчитаны стандартные значения изменений основных термодинамических функций изучаемых реакций. Интерпретация этих данных проведена с учетом энтальпийных эффектов сольватации комплексных ионов и продуктов их диссоциации. Последние были рассчитаны на основе дополнительных термохимических измерений.

Анализ результатов указывает на существенные различия в характере изменения термодинамических характеристик образования аммиачных и этилендиаминовых комплексов.

Обнаружено резкое изменение сольватации этилендиамина при переходе от воды к водно-ацетоновому растворителю. Предполагается, что во влиянии состава растворителя на термодинамику реакций доминирующая роль принадлежит изменениям термодинамических свойств лигандов.